

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-133270

(43)Date of publication of application : 09.05.2003

(51)Int.Cl.

H01L 21/304  
B24B 37/00  
B32B 27/08  
C08J 5/14  
// C08L 75:04

(21)Application number : 2001-329662

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 26.10.2001

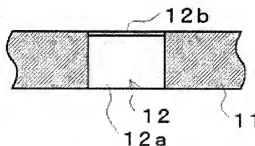
(72)Inventor : KONNO TOMOHISA  
MOTONARI MASAYUKI  
HATTORI MASAYUKI  
HASEGAWA TORU  
KAWAHASHI NOBUO

## (54) WINDOW MATERIAL FOR CHEMICAL MECHANICAL POLISHING AND POLISHING PAD

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a window material for chemical mechanical polishing and a polishing pad superior in antifouling, transparent and abrasion property and capable of easily performing polishing end detection of the surface of a semiconductor wafer by transmitting end detection light in polishing of the semiconductor wafer using an optical end detection device.

**SOLUTION:** The window material 12 for the chemical mechanical polishing is provided with at least a partially transparent base substance part (polyurethane resin or the like) 12a and antifouling resin layer 12b formed on at least one face of the base substance part. The antifouling resin layer is preferably a fluorine-based polymer having a polysiloxane segment in a main chain. The polishing pad 1 is fitted to the inside of a through hole of a base substance for the polishing pad (polyurethane resin or the like, disk-like or belt shape or the like) 11 provided with the through hole which the window material 12 penetrates from obverse to reverse or adhered to the base substance for the polishing pad so as to cover the bottom face of the through hole.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-133270

(P2003-133270A)

(43) 公開日 平成15年6月9日(2003.5.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 F 3 C 0 5 8
			6 2 2 S 4 F 0 7 1
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	C 4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/08		B 3 2 B 27/08	
C 0 8 J 5/14	C F F	C 0 8 J 5/14	C F F
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-829682(P2001-829682)

(22) 出願日 平成13年10月26日(2001.10.26)

(71) 出願人 00004178

ジェイエスアル株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 金野 智久

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアル株式会社内

(72) 発明者 元成 正之

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアル株式会社内

(74) 代理人 100084190

丹墾士 小島 清路 (外1名)

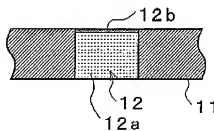
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学機械研磨用基材及び研磨パッド

(57) 【要約】

【課題】 防汚性に優れ、透明で且つ耐擦傷性に優れる化学機械研磨用基材及び研磨パッドを提供する。更に、光学式終点検出装置を用いた半導体ウエハの研磨において、終点検出用光を透過させることにより半導体ウエハ表面の研磨の終点検出を容易に行うことができる化学機械研磨用基材及び研磨パッドを提供する。

【解決手段】 本化学機械研磨用基材12は、少なくとも一部が透明な基体部(ポリウレタン樹脂等)12aと、該基体部の少なくとも一方の面に形成された防汚性樹脂層12bと、を備える。この防汚性樹脂層は、主鎖中にポリシロキサンセグメントを有するフッ素系重合体が好ましい。本研磨パッド1は、基材12が、表裏に貫通する貫通孔を備える研磨パッド用基体(ポリウレタン樹脂等、円盤状又はベルト形状等)11の貫通孔内に嵌合されているもの又は貫通孔の底面を覆うように研磨パッド用基体に接合されているものとすることができる。



(2)

特開2003-133270

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一部が透明な基体部と、該基体部の少なくとも一方の面に形成された防汚性樹脂層とを備えることを特徴とする化学機械研磨用窓材。

【請求項2】 上記基体部は、ポリエステル樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリルカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアクリレート樹脂、ノルボルネン樹脂、アクリルスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂及びポリオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも一種からなる請求項1記載の化学機械研磨用窓材。

【請求項3】 上記防汚性樹脂層は、主鎖中にポリシロキサンセグメントを有するフッ素系重合体からなる請求項1又は2記載の化学機械研磨用窓材。

【請求項4】 上記防汚性樹脂層は、主鎖中にポリシロキサンセグメントを有し、フッ素含量が20重量%以上であり、且つポリスチレン換算による数平均分子量が500以上であるオレフィン系重合体、及び架橋性化合物を含有する硬化性樹脂組成物の硬化物からなる請求項1乃至3のいずれかに記載の化学機械研磨用窓材。

【請求項5】 上記オレフィン系重合体は、水酸基及び／又はエポキシ基を有する請求項4記載の化学機械研磨用窓材。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれかの1項に記載の化学機械研磨用窓材を有することを特徴とする研磨パッド。

【請求項7】 上記化学機械研磨用窓材が、表裏に貫通する貫通孔を備える研磨パッド用基体の嵌貫通孔内に嵌合されているか、又は嵌貫通孔の底面を覆うように該研磨パッド用基体に接合されている請求項6記載の研磨パッド。

【請求項8】 上記化学機械研磨用窓材が、少なくとも2分割された研磨パッド用基体間に挿入されている請求項6記載の研磨パッド。

【請求項9】 更に、上記研磨パッド用基体の裏面側に支持層が積層されている請求項7又は8記載の研磨パッド。

【請求項10】 上記研磨パッド用基体は円盤状又はベルト形状である請求項7、8又は9に記載の研磨パッド。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学機械研磨用窓材及び研磨パッドに関する。更に詳しくは、本発明は、防汚性に優れ且つ透明な化学機械研磨用窓材及びこれを用いた研磨パッド、更に耐擦傷性に優れる化学機械研磨用窓材及びこれを用いた研磨パッドに関する。

## 【0002】

【従来の技術】化学機械研磨用スラリーを用いて半導体ウエハを研磨する場合において、研磨装置の定盤上に研磨パッドを固定し、一方、加圧ヘッドの下端面に半導体

2

ウエハを固定して、この半導体ウエハを研磨パッドに所定の圧力で押圧しながら押しつけるように当接させる。そして、スラリー供給部からスラリーを所定量ずつ定盤上に滴下しながら、定盤及び加圧ヘッドを回転させることで半導体ウエハと研磨パッドとを相対移動させて研磨を行うことが知られている。この研磨パッドとして、通常、ポリウレタン等の樹脂が用いられている。しかし、この従来の研磨パッドにおいては、繰り返し研磨を行うことによって、このパッドの表面が劣化したり傷ついたり着色したりして、耐久性及び防汚性が十分ではない面があった。また、近年、例えば、特開平9-7985号公報及び特開2000-326220号公報等に開示されているような、被研磨面の状態を直接観測できる光学的な方法を用いた光学式終点検出装置及び方法が知られている。この光学式終点検出装置及び方法では、一般に、例えば、特表平11-512977号公報等に開示されているような終点検出用の光が透過できる硬質で均一な樹脂からなる窓部を研磨パッドに形成し、この窓部を構成して被研磨面を観測している。しかし、この窓部を構成する素材としては、通常、種々の樹脂が用いられているが、化学機械研磨を繰り返すことによって、この窓部の表面が傷ついたり着色したりして、終点検出に支障をきたすという問題がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決するものであり、防汚性に優れ、透明且つ耐擦傷性に優れる化学機械研磨用窓材及びこれを用いた研磨パッド、更に耐擦傷性に優れる化学機械研磨用窓材及びこれを用いた研磨パッドを提供することを目的とする。更に、本発明は、光学式終点検出装置を用いた半導体ウエハの研磨において、終点検出用光を透過させることにより半導体ウエハ表面の研磨の終点検出を容易に行うことができる化学機械研磨用窓材及び研磨パッドを提供することを他の目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の化学機械研磨用窓材（以下、単に「本窓材」という。）は、少なくとも一部が透明な基体部と、該基体部の少なくとも一方の面に形成された防汚性樹脂層とを備えることを特徴とする。本発明において、上記基体部は、ポリエステル樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリルカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアクリレート樹脂、ノルボルネン樹脂、アクリルスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂及びポリオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも一種からなるものが好ましい。本発明において、上記防汚性樹脂層は、主鎖中にポリシロキサンセグメントを有するフッ素系重合体からなるものが好ましい。また、上記防汚性樹脂層は、主鎖中にポリシロキサンセグメントを有し、フッ素含量が20重量%以上であり、且つポリスチレン換

50

(3)

特開 2003-133270

3

算による数平均分子量が5000以上であるオレフィン系重合体、及び架橋性化合物を含有する硬化性樹脂組成物の硬化物からなるものが好ましい。更に、上記オレフィン系重合体は、水酸基及び/又はエポキシ基を有するものが好ましい。

【0005】本発明の研磨パッドは、上記に示す化学機械研磨用基材を有することを特徴とする。本発明において、上記化学機械研磨終点検出用基材が、表面に貫通する貫通孔を備える研磨パッド用基材の該貫通孔内に嵌合されているか、又は該貫通孔の底面を覆うように該研磨パッド用基材に接着されているものとすることができる。また、上記化学機械研磨用基材が、少なくとも2分割された研磨パッド用基体間に挿置されているものとすることができる。更に、上記研磨パッド基体の底面側に支持層が積層されたものとすることができる。また、上記研磨パッド用基体は円盤状又はベルト形状であるものが好ましい。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明を以下に詳しく説明する。

1. 化学機械研磨用基材及び研磨パッドに用いられる本

基材

本化学機械研磨用基材は、単に「本基材」ともいう。本基材12は、例えば図1に示すように、少なくとも一部が透明な基体部12aと、その少なくとも一方の面上に形成された防汚性樹脂層12bとから構成されている。この防汚性樹脂層は、通常、その一方の面上に形成されるが、そのうちの透明部分の裏面にのみ形成されていてもよい。

【0007】(基体部) この基体部は、その少なくとも一部が透明なものであり、この透明には、着色透光性の場合及び半透明を含む広い意味に用いる。尚、この透明性はより高いことが好ましい。また、この基体部の少なくとも一部が透明であればよく、即ち、全部が透明であってもよいし、その一部が透明であってもよい。この一部が透明の場合は、屈射光が透過するように透明であればよい。この「基体部」を構成する材料(以下、「基体部材料」ともいう)としては、透光性を付与できる熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマー又はゴム等を用いることができる。尚、ガラスを使用することもできる。この基体部は、使用時の環境、研磨パッド用基体との磨擦性、必要に応じ基材交換時の作業性等から柔軟性を有することが好ましい。特に、ベルト式研磨装置の場合は柔軟性を有することが特に好ましい。柔軟性の点から、熱可塑性樹脂、エラストマー及びゴムが好ましい。

【0008】<基体部材料>上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリル系樹脂〔メタアクリレート系樹脂を含む〕、ビニルエステル樹脂(アクリル樹脂を除く)、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂等挙げら

4

ことができる。また、上記熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレタン-ウレア樹脂及びウレア樹脂、ケイ素樹脂等を挙げることができる。これらのうち、透光性及び耐久性の観点から、ポリエステル樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリルカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、ノルボルネン樹脂、アクリルスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂又はポリオレフィン樹脂が好ましい。

【0009】更に、上記エラストマーとしては、ステレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、その水素添加ブロック共重合体(SEBS)等のステレン系エラストマー、ポリオレフィンエラストマー(TPO)、熱可塑性ポリウレタンエラストマー(TPU)、熱可塑性ポリエステルエラストマー(TPEE)、ポリアミドエラストマー(TPAE)、ジエン系エラストマー(1,2-ポリブタジエン等)などの熱可塑性エラストマー、シリコーン樹脂系エラストマー、フッ素樹脂系エラストマー等を挙げることができる。また、上記ゴムとしては、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、イソブレン・イソpreneゴム、アクリルゴム、アクリルニトリル・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム等を挙げることができる。

【0010】上記基体部材料は、無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ基及びアミノ基等の少なくとも1種により変性されていてもよい。変性により硬度、水系媒体等との親和性等を調整することができる。また、これらの基体部材料は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0011】また、基体部材料は架橋重合体であるか又は非架橋重合体であるかは特に限定されないが、その少なくとも一部(2種以上の材料の混合物からなり、その少なくとも1種の少なくとも一部が架橋重合体である場合、及び、1種の材料からなり、その少なくとも一部が架橋重合体である場合を含む。)は架橋重合体であることが好ましい。基体部材料の少なくとも一部が架橋構造を有することにより基体部材料に弾性回復力を与えることができる。従って、研磨時に研磨パッドにかかるすり応力による変位を小さく抑えることができ、研磨時及びドレッシング時に基体部材料が過度に引き伸ばされ塑性変形によりポアが埋まることが防止できる。このため、研磨時のスラリーの保持性が良く、ドレッシングによるスラリーの保持性の回復も容易である。

【0012】上記のような架橋重合体としては、前記した透光性を付与できる熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマー及びゴムの中でも、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂

50

(4)

特開2003-133270

5

脂、ビニルエステル樹脂(ポリアクリル樹脂を除く)等の樹脂や、ジエン系エラストマー(1, 2-ポリブタジエン)、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、スチレン-イソブレンゴム等を架橋反応させた重合体や、ポリエチレン、ポリブチレン、ポリプロピレン等を架橋させた(架橋剤、紫外線又は電子線等の照射による)重合体等を挙げることができる。その他、イオノマー等を用いることもできる。

【0013】これらの重合体の中でも、十分な透光性を付与でき、多くのスラリーに含有される強酸や強アルカリに対して安定であり、更には、吸水による軟化も少ないことから、ポリウレタン樹脂及び架橋された1, 2-ポリブタジエン等を用いることが特に好ましい。この架橋された1, 2-ポリブタジエンは、ブタジエンゴムやイソブレンゴム等の他のゴムとブレンドして用いることもできる。

【0014】(基体部の形状)この基体部の形状は特に限定されず、目的・用途により種々の形状を用いることができる。例えば、基体部12aは、塊状(図1、図3、図4、図10等参照)、板状、円盤状若しくはシート状(図8、図12等参照)、ベルト状(図2、図23~28参照)、長尺状(紐状)又は長シート状等とすることができる。また、その縦断面形状は、矩形(図1、図8参照)、逆T字状(図4等参照)、T字状(図6等参照)等とすることができる。この図2に示すベルト状のものは、図27に示すように、通常、ベルト状研磨パッドに適用される。更に、この基体部には、図部13設けてそれ自身の厚さを薄くすることもできる(例えば、図11参照)。これにより、この基体部自身の透光性を上げることができる。

【0015】(防汚性樹脂層)この防汚性樹脂層は、主鎖中にポリシロキサンセグメントを有するフッ素系重合体からなるものとすることができる。

<フッ素系重合体>このフッ素系重合体は、主鎖中にポリシロキサンセグメントを有し、フッ素含量が30重量%以上であり、GPC法ポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上であるオレフィン系重合体(以下、「特定のフッ素系重合体」ともいう。)が好ましい。この特定のフッ素系重合体は、下記一般式1で表されるポリシロキサンセグメントを主鎖に有するオレフィン系重合体であり、特定のフッ素系重合体におけるこのポリシロキサンセグメントの割合は、通常0.1~10モル%とされる。

【0016】

【化1】

一般式1



式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、同一でも異なってよく、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基又はアリール基を示す。

【0017】また、特定のフッ素系重合体は、フッ素含量が30重量%以上、好ましくは40~60重量%のものであり、さらにガルバニミエーションクロマトグラフィーによって得られるポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上、好ましくは10000~50000のものである。ここに、フッ素含量はアリザリコンプレクション法により測定された値、数平均分子量は、膜間溶剤としてテトラヒドロフランを用いたときの値である。

【0018】本発明における特定のフッ素系重合体は、(a) フッ素含有オレフィン化合物(以下「(a)成分」という。)、(b) この(a)成分と共重合可能な他の単量体化合物(以下「(b)成分」という。))及び(c) アゾ基含有ポリシロキサン化合物(以下「(c)成分」という。))、並びに、必要に応じて(d) 反応性乳化剤(以下「(d)成分」という。))を反応させることにより得ることができる。

【0019】(a)成分としては、少なくとも1個の重合性の不飽和二重結合と、少なくとも1個のフッ素原子を有する化合物を挙げることができ、その具体例としては、例えば(1) テトラフロロエチレン、ヘキサフロロプロピレン、3, 3, 3-トリフロロプロピレン等のフロロオレフィン類；(2) アルキルパーフロロビニルエーテル類もしくはアルコキシアルキルパーフロロビニルエーテル類；(3) パーフロロ(メチルビニルエーテル)、パーフロロ(エチルビニルエーテル)、パーフロロ(プロピルビニルエーテル)、パーフロロ(ブチルビニルエーテル)、パーフロロ(イソブチルビニルエーテル)等のパーフロロ(アルキルビニルエーテル)類；

(4) パーフロロ(プロポキシプロピルビニルエーテル)等のパーフロロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)類；その他を挙げることができる。これらの化合物は、単独で、又は2種以上を併用することができる。以上のうち、特にヘキサフロロプロピレン、パーフロロアルキルパーフロロビニルエーテル又はパーフロロアルコキシアルキルパーフロロビニルエーテルが好ましく、さらにはこれらを組み合わせ使用することが好ましい。

【0020】(a)成分と共重合可能な(b)成分の具体例としては、(1) メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソ

50

(5)

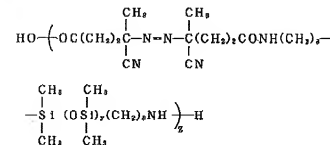
特開2003-133270

7

ブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、*n*-ペンチルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、*n*-オクチルビニルエーテル、*n*-ドデシルビニルエーテル、2-メチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルもしくはシクロアルキルビニルエーテル類；(2) 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、パーサチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；(3) メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(*n*-プロポキシ)エチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；(4) (メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のカルボキシ基含有単量体化合物等を挙げることができる。

【0021】(b)成分の単量体化合物は特に官能基を有するものが好ましく、このような(b)成分を用いると特定のフッ素系重合体が当該官能基を有するものとなり、これにより、好ましい特性の硬化性樹脂組成物を得ることができる。ここに、官能基としては、水酸基又はエポキシ基が好ましく、その両方を有するものであってもよい。

【0022】水酸基を含有する単量体化合物としては、例えば、(1) 2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル等の水酸基含有ビニルエーテル類；(2) 2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアセ



式で、 $y=10\sim500$ 、 $z=1\sim50$ である。

【0026】上記の(a)成分、(b)成分及び(c)成分の好ましい組み合わせは、例えば、(1) フロロオレフィン/アルキルビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位、(2) フロロオレフィン/パーフロ

8

キルエーテル等の水酸基含有アリルエーテル類；(3) アリルアルコール；(4) ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸エステル；その他を挙げることができる。エポキシ基を含有する単量体化合物としては、例えばビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸グリシジル、クロトン酸グリシジルエーテル、マレイン酸メチルグリシジルエーテル等を挙げることができる。これらの化合物は、単独で、又は2種以上を併用することができる。

【0023】上記の単量体化合物のうち、特定のフッ素系重合体を得るための重合反応における収率を高くする点からは、アルキルビニルエーテル類、シクロアルキルビニルエーテル類、又はカルボン酸ビニルエステル類が好適に使用される。一方、特定のフッ素系重合体中に共重合されるフッ素含量を高くする点からは、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル等の低分子量単量体を用いることが好ましい。さらに、硬化性樹脂組成物の硬化後の薄膜の硬度を高くし、屈折率を低いものとするためには、イソプロピルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、ビバリン酸ビニル等の分枝状単量体を使用することが有効である。

【0024】(c)成分のアゾ基含有ポリシロキサン化合物は、 $\text{--N=N--}$ で示される熱解裂容易なアゾ基を含有すると共に、前記一般式1で表されるポリシロキサンセグメントを有する化合物であり、例えば特開平6-93100号公報に記載された方法により製造することのできるものである。(c)成分の具体例としては、下記一般式2で表される化合物を挙げることができる。

【0025】

【化2】

ルキルビニルエーテル)/アルキルビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位、(3) フロロオレフィン/パーフロ(アルコキシアルキル)ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位、(4) フロロオレフィン/パーフロ(アルコキシアルキル)ビニ

(6)

特開 2003-133270

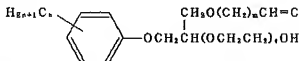
9

ルエーテル/アルキルビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位、(5) フロロオレフィン/(パーフロアルコキシアルキル) ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位である。

【0027】本発明の特定のフッ素系重合体において、

(a) 成分に由来する構造単位は20〜70モル%、好ましくは25〜65モル%、さらに好ましくは30〜60モル%である。(a) 成分に由来する構造単位の割合が20モル%未満では、得られる特定フッ素系重合体中のフッ素含量が減少となりやすく、得られる硬化性樹脂組成物の硬化物は屈折率が十分に低いものとなりにくい。一方、(a) 成分に由来する構造単位の割合が70モル%を超えると、得られる特定フッ素系重合体の有機溶剤への溶解性が著しく低下するとともに、得られる硬化性樹脂組成物は、透明性及び基材への密着性が小さいものとなる。

【0028】特定のフッ素系重合体において、(b) 成分に由来する構造単位は10〜70モル%、好ましくは15〜65モル%、さらに好ましくは30〜60モル%である。(b) 成分に由来する構造単位の割合が10モル%未満では、特定のフッ素系重合体は有機溶剤への溶解性が劣ったものとなり、70モル%を超えると硬化性樹脂組成物による硬化物は、透明性及び低反射率の光学特性が悪化したものとなる。また、(b) 成分として、水酸基又はエポキシ基を含有する単量体を使用することにより、得られる硬化性樹脂組成物を塗布剤として用いた場合の硬化膜の強度を向上させることができる。水酸基又はエポキシ基を含有する単量体の全単量体における割合は0〜20モル%であり、好ましくは\*一般式3



式中、n、m及びsは繰り返し単位を示し、n=1〜20、m=0〜4、s=3〜50であることが好ましい。

【0032】特定のフッ素系重合体において、(d) 成分由来の構成単位の割合は、通常0〜10モル%であり、好ましくは0〜5モル%である。この割合が10モル%を超えると、得られる硬化性樹脂組成物が粘着性を帯びたものとなるために取り扱いが困難となり、塗布剤として使用する場合に耐湿性が低下する。

【0033】(d) 成分を含有する場合の好ましい組み合わせは次のとおりである。ここに「官能基」は水酸基あるいはエポキシ基である。

(1) フロロオレフィン/アルキルビニルエーテル/官能基含有ビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位/ノニオン性反応性乳剤、(2) フロロオレフィン/パーフロ(アルキルビニルエーテル)/アルキルビニル

10

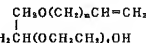
\*1〜20モル%、さらに好ましくは3〜15モル%である。この割合が20モル%を超えると、得られる硬化性樹脂組成物による硬化物は光学的特性が悪化したものとなり、塗布剤として用いた場合に硬化膜が脆弱なものとなる。

【0029】(c) 成分のアゾ基含有ポリシロキサンは、それ自身が熱ラジカル発生剤であり、特定のフッ素系重合体を得るための重合反応において重合開始剤としての作用を有するが、他のラジカル開始剤を併用することもできる。特定のフッ素系重合体における(c) 成分に由来する構造単位の割合は、一般式1で表されるポリシロキサンセグメントが0.1〜20モル%、好ましくは0.1〜15モル%、さらに好ましくは0.1〜10モル%となる割合である。一般式1で表されるポリシロキサンセグメントの割合が20モル%を超える場合には、得られる特定のフッ素系重合体は透明性に劣ったものとなり、また塗布剤として用いる場合には塗布時にハジキ等が発生し易くなる。

【0030】本発明においては、上記(a)〜(c) 成分以外に、さらに(d) 成分として反応性乳剤を単量体成分として用いることが好ましい。この(d) 成分を用いることにより、特定のフッ素系重合体を塗布剤として使用する場合に、良好な塗布性及びレベリング性を得ることができる。この反応性乳剤としては、特にノニオン性反応性乳剤を用いることが好ましい。ノニオン性反応性乳剤の具体例としては、例えば下記一般式3で示される化合物を挙げることができる。

【0031】

【化3】



ルエーテル/官能基含有ビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位/ノニオン性反応性乳剤、(3) フロロオレフィン/パーフロ(アルコキシアルキル) ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル/官能基含有ビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位/ノニオン性反応性乳剤、(4) フロロオレフィン/(パーフロアルコキシアルキル) ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル/官能基含有ビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位/ノニオン性反応性乳剤、(5) フロロオレフィン/(パーフロアルコキシアルキル) ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル/官能基含有ビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位/ノニオン性反応性乳剤。

【0034】本発明において特定のフッ素系重合体を製造するための重合式としては、ラジカル重合開始剤を

50

(7)

特開 2003-133270

11

用いる、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合又は溶液重合法のいずれをも用いることができ、重合操作としても、回分式、半連続式又は連続式の操作等から適宜のものを選択することができる。

【0035】(c)成分と併用することができるラジカル重合開始剤としては、例えば、(1)アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類；(2)メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類；(3)過酸化水素、*tert*-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類；(4)ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類；(5) *tert*-ブチルパーオキシセアセート、*tert*-ブチルパーオキシシバレート等のパーオキシエステル類；(6)アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物類；(7)過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩類；その他を挙げることができる。

【0036】上記のラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば、パーフロロエチルアイオダイド、パーフロロブチルアイオダイド、パーフロロペンチルアイオダイド、(パーフロロブチル)エチルアイオダイド、パーフロロヘキシルアイオダイド、2- (パーフロロヘキシル)エチルアイオダイド、パーフロロヘプタイルアイオダイド、パーフロロオクタイルアイオダイド、2- (パーフロロオクタイル)エチルアイオダイド、パーフロロデシルアイオダイド、2- (パーフロロデシル)エチルアイオダイド、ヘプタフロロ-2-ヨードプロパン、パーフロロ-3-メチルブチルアイオダイド、パーフロロ-5-メチルヘキシルアイオダイド、2- (パーフロロ-5-メチルヘキシル)エチルアイオダイド、パーフロロ-7-メチルオクタイルアイオダイド、2- (パーフロロ-7-メチルオクタイル)エチルアイオダイド、パーフロロ-9-メチルデシルアイオダイド、2- (パーフロロ-9-メチルデシル)エチルアイオダイド、2, 2, 3, 3-テトラフルオロブチルアイオダイド、1H, 1H, 5-H-オクタフルオロペンチルアイオダイド、1H, 1H, 7-H-デカフルオロヘプタイルアイオダイド、テトラフルオロ-1, 2-ジヨードエタン、オクタフルオロ-1, 4-ジヨードブタン、ドデカフルオロ-1, 6-ジヨードヘキサン等のヨウ素含有フッ素化合物を挙げることができる。ヨウ素含有フッ素化合物は単独で、又は上記の有機過酸化化合物、アゾ系化合物あるいは過硫酸塩と併用することができる。

【0037】特定のフッ素系重合体を得るための重合反応は、溶剤を用いた溶液系で行うことが好ましい。ここに、好ましい有機溶剤としては、例えば、(1)酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチ

12

ル、酢酸セロソルブ等のエステル類；(2)アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；(3)テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；(4)N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；(5)トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；その他を挙げることができる。さらに必要に応じて、アルコール類、脂肪族炭化水素類等を混合使用することもできる。

【0038】上記のようにして得られる特定のフッ素系重合体は、その重合反応で得られた反応溶液をそのまま硬化性樹脂組成物として使用することが可能な場合もあるが、重合反応溶液に対して適宜の後処理を行うことも自由である。この後処理としては、例えば重合反応溶液を、アルコール等よりなる当該特定のフッ素系重合体の不溶性溶剤に滴加して当該特定のフッ素系重合体を凝固させる精製方法に代表される一般的な再処理を行うことができ、次いで、得られる固形の重合体を溶剤に溶解させることにより、特定のフッ素系重合体の溶液を調製することができる。また、重合反応溶液から残留モノマーを除去したものを、そのまま特定のフッ素系重合体の溶液として使用することもできる。

【0039】<硬化性樹脂組成物>防汚性樹脂層を形成することとなる硬化性樹脂組成物は、塗布した後硬化性を有するものであればよい。即ち、特定のフッ素系重合体それ自身が十分な硬化性を有する場合には、架橋性化合物を含有する必要はなく、これを用材を含む組成物であってもよい。また、それ自身が十分な硬化性を有しない場合には、架橋性化合物を配合することにより、必要な硬化性を付与することができ、また硬化特性を改善することができる。そして、架橋性化合物が用いられる場合には、当該架橋性化合物と特定のフッ素系重合体との混合物を硬化性樹脂組成物として用いること、又は特定のフッ素系重合体と架橋性化合物との全部を反応させた反応生成物もしくはそれらの一部のみを反応させた状態のものも硬化性樹脂組成物として用いることができる。

【0040】<架橋性化合物>架橋性化合物としては、例えば各種アミノ化合物、ベンタエリストリ、ポリフェノール、グリコール等の各種水酸基含有化合物、その他を挙げることができる。

【0041】架橋性化合物として用いられるアミノ化合物は、フッ素系重合体中に存在する水酸基又はエポキシ基と反応可能なアミノ基、例えばヒドロキシルキル基、アミノ基及びアルコキシアルキルアミノ基のいずれか一方又は両方を合計で2個以上含有する化合物であり、具体的には、例えばメラミン系化合物、尿素系化合物、ペンゾグアミン系化合物、グリコールウリル系化合物等を挙げることができる。

【0042】メラミン系化合物は、一般にトリアジン環に窒素原子が結合した骨格を有する化合物として知られ

50



(8)

特開2003-133270

13

ているものであり、具体的に、メラミン、アルキル化メラミン、メチロールメラミン、アルコキシ化メチルメラミン等を挙げることができるが、1分子中にメチロール基及びアルコキシ化メチル基のいずれか一方又は両方を合計で2個以上有するものが好ましい。具体的には、メラミンとホルムアルデヒドとを塩基性条件下で反応させて得られるメチロール化メラミン、アルコキシ化メチルメラミン、又はそれらの誘導体が好ましく、特に硬化性樹脂組成物に良好な保存安定性が得られる点、及び良好な反応性が得られる点でアルコキシ化メチルメラミンが好ましい。架橋性化合物として用いられるメチロール化メラミン及びアルコキシ化メチルメラミンには特に制約はなく、例えば文献「プラスチック材料講座 [8] ユリア・メラミン樹脂」(日刊工業新聞社)に記載されている方法で得られる各種の樹脂状物の使用も可能である。

【0043】また、尿素化合物としては、尿素の他、ポリメチロール化尿素その誘導体であるアルコキシ化メチル尿素、ウロン類を有するメチロール化ウロン及びアルコキシ化メチルウロン等を挙げることができる。そして、尿素誘導体等の化合物についても上記の文献に記載されている各種樹脂状物の使用が可能である。

【0044】特定のフッ素系重合体100重量部に対する架橋性化合物の使用量は70重量部以下であり、好ましくは3〜50重量部、さらに好ましくは5〜30重量部である。架橋性化合物の使用量が過少であると、得られる硬化性樹脂組成物により形成される薄膜の耐久性が不十分となる場合があり、70重量部を超えると、特定のフッ素系重合体との反応においてゲル化を回避することが困難であり、しかも硬化率が低屈折率のものとならず、硬化物が脆いものとなる場合がある。

【0045】特定のフッ素系重合体と架橋性化合物との反応は、例えば特定のフッ素系重合体を溶解させた有機溶剤の溶液に架橋性化合物を添加し、適宜の時間加熱、攪拌等により反応系を均一化させながら行えばよい。この反応のための加熱温度は30〜150℃の範囲であり、好ましくは50〜120℃の範囲である。この加熱温度が30℃以下では反応の進行が遅く、150℃以上では目的とする反応の他に架橋性化合物中のメチロール基やアルコキシ化メチル基同士の反応による橋掛け反応が生じてゲルが生成するで、好ましくない。反応の進行はメチロール基又はアルコキシ化メチル基を紫外分光分析等により定量する方法、あるいは溶解している重合体を再沈降法によって回収してその増加量を測定することにより、定量的な確認を行うことができる。

【0046】また特定のフッ素系重合体と架橋性化合物との反応には、有機溶剤、例えば特定のフッ素系重合体の製造において用いられる有機溶剤と同じものを用いることが好ましい。本発明においては、このようにして得られる、特定のフッ素系重合体と架橋性化合物による反応溶液をそのまま硬化性樹脂組成物の溶液として用いるこ

14

ともできるし、必要に応じて各種の添加剤を配合した上で使用することもできる。

【0047】<添加剤>本硬化性樹脂組成物には、この硬化性樹脂組成物の塗布性及び硬化後の薄膜の物性の改善や、塗膜に対する感光性の付与等を目的として、例えば水酸基を有する種々のポリマーやモノマー、顔料又は染料等の着色剤、老化防止剤や紫外線吸収剤等の安定化剤、熱酸発生剤、感光性酸発生剤、界面活性剤、溶剤、重合禁止剤等の各種の添加剤を含有させることができる。特に形成される硬化膜の硬度及び耐久性の改善を目的として、熱酸発生剤又は光酸発生剤を添加することが好ましく、特に硬化性樹脂組成物の硬化後の透明性を低下させず、かつその溶液に均一に溶解するものを選択して用いるのが好ましい。

【0048】<水酸基を有するポリマー>本硬化性樹脂組成物に配合することができる水酸基を有するポリマーとしては、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有重合性単体を重合して得られるポリマー、ノボラック樹脂又はノボラック樹脂として公知のフェノール骨格を有する樹脂等を挙げることができる。

【0049】<顔料又は染料等の着色剤>本硬化性樹脂組成物に配合することができる着色剤としては、例えば、(1)アルミナ白、クレーム、炭酸バリウム、硫酸バリウム等の体質顔料；(2)亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラック等の無機顔料；(3)プリリントカーミン6B、パーマネントレッド6B、パーマネントレッドR、ベンジンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料；(4)マゼンタ、ローダミン等の塩基性染料；(5)ダイレクトカラーレッド、ダイレクトオレンジ等の直接染料；(6)ローゼリン、メタニルイエロー等の酸性染料；その他を挙げることができる。

【0050】<老化防止剤、紫外線吸収剤等の安定化剤>本硬化性樹脂組成物に配合することができる老化防止剤、紫外線吸収剤としては、公知のものを使用することができる。老化防止剤の具体例としては、例えばジ-tert-ブチルフェノール、ヒドロキノン、ベンゾキノリン、ヒドロキノン、メチレンブルー、tert-ブチルカテコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノン、アミルキノリン、アミロキシヒドロキノン、n-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノンモノプロピルエーテル、4, 4'-[1-(4-(1-(4-ヒドロキシフェニル))-1-メチルエチル)フェニル]エチレンジンジフェノール、1, 1, 3-トリオキシ-2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル]-3-フェニルプロパン、ジフェニルアルコール、フェニレンジンジフェノール、フェニルアジン、メルカプトベンズイミダゾール等を挙げることができる。

(9)

特開2003-133270

15

【0051】また紫外線吸収剤の具体例としては、例えばフェニルサルシレートに代表されるサルチル酸系紫外線吸収剤、ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メチルベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤等の各種プラスチックの添加剤として使用される紫外線吸収剤を利用することができる。

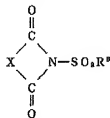
【0052】＜熱融発生剤＞本硬化性樹脂組成物に配合することができる熱融発生剤は、当該硬化性樹脂組成物の流動性を加えて硬化させる場合に、その反応条件をより穏和なものに改善することができる物質である。この熱融発生剤の具体例としては、例えば各種脂肪族スルホン酸とその塩、クエン酸、酢酸、マレイン酸等の各種脂肪族カルボン酸とその塩、安息香酸、フタル酸等の各種芳香族カルボン酸とその塩、アルキルベンゼンスルホン酸とそのアミニウム塩、各種含氮量、リン酸や有機酸のリン酸エステル等と挙げることができる。この熱融発生剤の使用割合は、硬化性樹脂組成物中の芳香族のフッ素系炭素全体10.0重量部に対して、0～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。この割合が過大となると、硬化性組成物の保合安定性が劣るものとなるので好ましくない。

【0053】「感光性発酸生剤」本硬化性樹脂脂組成物に配合することによって感光性発酸生剤としては、当該感光性樹脂脂組成物の塗面に感光性を与え、例えば光等の放射線を照射することによって当該塗面を光硬化させることを可能にする物質である。この感光性発酸生剤としては、例えば、(1) ユードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アミノニウム塩、ピリジニウム塩等の各種オニウム塩；(2)  $\beta$ -ケートニウム塩、 $\beta$ -スルホニウム塩とこれらとの $\alpha$ -ジアルキル化合物等のスルホン化合物；(3) アルキルスルホン酸エステル、 $\alpha$ -ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホン等のスルホン酸エステル類；(4) 下記一般式4で示されるスルホンイミド化合物類；(5) 下記一般式5で示されるジアゾメタン化合物類；その他を挙げることができる。

[0054]

【化4】

—附式 4



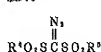
式中、Xはアルキレン基、アリレン基、アルコキシレ 50

ン基等の2価の基を示し、 $R^3$  はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価に基を示す。

[0055]

【化5】

一般式5



式中、 $R^1$  及び  $R^5$  は、互いに同一でも異なってもよく、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。

【0056】感光性酸発生剤は、単独で、又は2種以上を併用することができ、さらに前記感光性酸発生剤と併用することもできる。感光性酸発生剤の使用割合は、硬化性樹脂組成物中の硬化性特定のフッ素系重合体100重量部に対して、0~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。この割合が過大であると、硬化膜の強度が劣ったものとなり、透明性も低下するために好ましくない。

【0057】＜重合禁製剤＞本硬化性樹脂組成物に配合することのできる重合禁製剤としては、例えば、ピロガロール、ベンゾキノン、ヒドロキノン、メチンベン、*tert*-ブチルカチコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロquin、アズルキノン、アミロキシヒドロキノン、*n*-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノモノベンジルエーテル、4, 4'-[1-(4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エチン]ジフェノール、1, 1, 3-ヘプトス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン等を挙げることができる。この重合禁製剤は、硬化性樹脂組成物100重量部に対して母量以上は重量部以下で用いられる。

【0058】＜界面活性剤＞本硬化性樹脂組成物には、この硬化性樹脂組成物の塗布性を改善する目的で界面活性剤を添加することができ、この界面活性剤としては公知のものを使用することができ、具体的には、例えば各種アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤を利用することができるが、特に酸化膜が優れた強度を有し、しかも良好な光学特性を有するものとするために、フッ素系界面活性剤を用いることが好ましい。界面活性剤の使用割合は、硬化性樹脂組成物100重量部に対して好ましくは1重量部以下である。

【0059】＜溶剤＞本硬化性樹脂組成物は通常、溶剤を含有するが、この硬化性樹脂組成物は、通常、特定のフッ素系重合体の製造に用いた溶剤、あるいは特定のフッ素系重合体と架橋性化合物との反応に用いた溶剤による溶液として得られ、従ってそのまま溶剤を含有する

(10)

特開2003-133270

17

18

ものである。また、硬化性樹脂組成物の塗布性を改善すること、その他の目的で、別塗溶剤を添加し、配合することができる。好ましい溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類を挙げることができる。さらに、本硬化性樹脂組成物の溶液は、特定のフッ素系重合体を溶解し得ない溶剤、例えば水、アルコール類、エーテル類等の貧溶剤を、特定のフッ素系重合体が析出しない範囲で併用する  
10 ことができる。これにより、当該特定のフッ素系重合体の溶液が良好な保存性と好ましい塗布性を有するものとなる場合がある。このような貧溶剤としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*tert*-ブチルアルコールなどを挙げることができる。

【0060】(塗膜の形成方法)本硬化性樹脂組成物は、溶液状で、本発明の基体部のうちの少なくとも透明部分上に塗布することができる。即ち、全部が透明である基体部の場合はその全面に、又は、透明部分と非透明部分とを有する基体部の場合は、透明部分のみでもよいし、他の非透明部分を含む全面に塗布することもできる。また、この基体部の上面(研磨側)のみでもよいし、更に下面をも塗布してもよいし、更に側面をも塗布してもよい。塗布法としては公知の塗布方法を使用することができ、特にディップ法、ローラー法、印刷法等各種の方法を適用することができる。硬化後の硬化膜の厚さは特に限定されないが、耐汚汚性の点から、好ましくは1.000オングストローム以上、より好ましくは2.00～2.000オングストローム、特に好ましくは5.00～5.000オングストロームである。

【0061】塗布により形成される硬化性樹脂組成物の塗膜は、硬化させて優れた光学特性と耐久性を有する硬化膜を形成させるために、特に加熱による熱膨張を与えることが好ましい。もちろん、常温で放置した場合にも時間の経過と共に硬化反応が進み、目的とする硬化膜が形成されるが、実際には、加熱して硬化させることが所望時間を短縮する上で効果的である。また、熱酸発生剤を硬化触媒として添加しておくことにより、さらに硬化反応を促進させることができる。この硬化触媒としては特に制限は無く、一般のウレタン樹脂、メラミン樹脂等のための硬化剤として使用されている前述の各種酸類やその塩類を利用することができ、特にアンモニウム塩を好ましく用いることができる。硬化反応のための加熱条件は適宜選択することができるが、加熱温度は、塗布の対象である基材の耐熱限界昇温度以下であることが必要である。

#### 【0062】2. 研磨パッド

本研磨パッドは、本窓材を備える。この本窓材を備える手段は、特に限定されず、例えば、①研磨パッド用基体に設けられた貫通孔又は凹部に本窓材が嵌合又は嵌挿される場合(図3～11、13～15等参照)、②窓材が

貫通孔の底面を覆うように研磨パッド用基体に接着されている場合(図12～17参照)、③研磨パッド用基体とこの底面側に積層される支持層との間に配設される場合(図16～17参照)等が挙げられる。尚、必要に応じて適宜の部分が接着剤にて固定することができる。尚、図12～15、17において、15は接着層を示す。また、例えば、図11に示すように、窓材の下面を覆うように配設された研磨パッド用基体11のうち少なくともその底面側部(例えば溝部11a等)は、透光する程度以上の透明性が必要となる。更に、図16及び図22に示すように、窓材の下面を覆うように配設された支持層2のうち少なくともその底面側部(例えば溝部2a(図16参照)又は凹部2b(図22参照)等)も、同様に、透光する程度以上の透明性が必要となる。尚、上記研磨パッド用基体11及び支持層2の全部が透明であってもよい。

【0063】(1)本窓材を有する研磨パッド(研磨パッド用基体)「研磨パッド用基体」は、通常、その表面にスラリーを保持し、更には、研磨屑を一時的に滞留させることができるものである。この研磨パッドの全体形状は特に限定されないが、例えば、円形(円盤状等)や多角形(四角板等)やベルト形状等とすることができ、本発明においては、特に、円盤状及びベルト形状が好ましい。また、その大きさも特に限定されないが、例えば、円盤状の場合には直径500～900mmとすることができ、ベルト形状(エンドレス)の場合には、全体長さが1500～3000mm、幅幅が200～500mmとすることができる。また、この研磨パッド用基体の透光性は、窓材を備えるものについては、問  
20 わない。

【0064】更に、研磨パッド用基体の表面には、上記のようにスラリーを研磨時に保持し、研磨屑を一時的に滞留させるために、微細な穴(以下、「ボア」という)や溝が少なくともこの研磨時までに形成されることが好ましい。即ち、研磨パッド用基体には予めボア及び/又は溝が形成されていてもよく(例えば、発泡体等)、研磨時に磨擦してボア及び/又は溝を形成させるものである。この後者としては、マトリックス材中に所定形状の水溶性部材(粒子形状、線形状等)が分散されたものを用いることができる。このような研磨パッド用基体は本系媒体と接触により表面にボア及び/又は溝が形成される。

【0065】研磨パッド用基体を構成する材料は特に限定されず、種々の材料を用いることができるが、特に所定の形状及び性状への成形が容易であり、適度な弾力性を付与できること等から有機材料を用いることが好ましい。この有機材料としては、前記の本窓材等を構成する基体部材料として適用される種々の材料を用いることができる。特に、ベルト形状のものについては、窓材と同様に柔軟性が必要となる。この場合の材料としては、ポ

50

(11)

特開2003-133270

19

リウレタン樹脂及び架橋された1、2-ポリブタジエン等が好ましい。但し、研磨パッド用基体を構成する材料と、基体部材料を構成する材料とは同一であっても異なってもよい。

【0066】上記「貫通孔」は、研磨パッド用基体の表裏に貫通し、本素材が嵌合されるためのものである。この貫通孔は完全に意材により充填されていてもよく（図4、6等）、また、一部のみが意材により充填されていてもよい（図5、7等）。この貫通孔の形状は特に限定されず、例えば、その開口部の平面形状は、図18～26図をもって説明すれば、円形（図23参照）、楕円形（図25参照）、トラック形状、4隅を面取りした四角形状、扇形、多角形（正方形；図24参照、略台形（図18参照）及び略長四角状（溝状）；図26及び図20参照）及びリング状（図21参照）等とすることができる。また、貫通孔の断面形状は、例えば、T字形、逆T字形、四角形もしくはその他の形状とすることができる（図3～図10参照、尚、各国における上方が研磨面側であるものとする）。このうち、特にT字形とすることが好ましい。

【0067】この貫通孔の1つの大きさも特に限定されないが、通常、開口部が円形である場合は直径が20mm以上（通常、研磨パッドの半径の2/3以下）であることが好ましく、環状の貫通孔である場合にはその幅が20mm以上（通常、研磨パッドの半径の2/3以下）であることが好ましく、四角形である場合は縦30mm以上（通常、研磨パッドの半径の2/3以下）且つ横10mm以上（通常、研磨パッドの半径の2/3以下）であることが好ましい。上記よりも各貫通孔が小さくなると終点検出用光等の光線を確実に透過させることが困難となる場合がある。

【0068】更に、貫通孔の数も特に限定されず、1ヶ所であっても、2ヶ所以上であってもよい。また、その配置も特に限定されない。例えば、図12～15図をもって説明すれば、全体形状が円盤状である場合、1個の貫通孔を備えるときには図12（平面矩形形状）又は図15（リング状）のように配置することができるし、複数の貫通孔を備える場合には同心円状に（図13；平面矩形形状、図14；平面長四角状（溝状））その他に配置することができる。また、ベルト式の場合には、図17～19図をもって説明すれば、複数の貫通孔を並列配置（直線状配置、尚、端部側又は中心側を問わない。）又はその他の配置（ジグザグ状、複数個をグループとしこれを並列に繰り返す配置等）をすることもできる。この並列配置は図17～19のように端部側であってもよいし、中心側であってもよい。

【0069】更に、これらの基体部には、一定の厚さを有するものでもよいが、その中に凹部を有し、即ち下方に薄肉部12cを有することもできる（図11参照）。この薄肉部を形成することとなるこの凹部は、上記本面

20

材が挿置される場所である。この凹部の平面形状及び縦断面形状は特に限定されず、例えば、前記に示す貫通孔の平面形状（図12～19参照）及び縦断面形状と同一とすることができる。尚、これらの各国における上方（凹部の開放面側）が研磨面であるものとする。この薄肉部を設けることにより、この部分の透明性を高めることができる。従って、例えばこの薄肉化された部分以外では終点の検出に十分な強度の光が透過され難い場合であっても、薄肉部では終点検出に十分な光の強度を確保することができる。更に、この凹部の数も特に限定されず、1ヶ所であっても、2ヶ所以上であってもよい。また、その配置も特に限定されず、前記に示す貫通孔の配置方法（図12～15、図17～19図参照）と同様とすることができる。

【0070】この薄肉部における厚さは特に限定されないが、通常、薄肉部中で最も薄い厚さは0.1mm以上（より好ましくは0.3mm以上、通常3mm以下）であることが好ましい。0.1mm未満ではこの部分における機械的強度を十分に確保することが困難となる傾向にある。また、薄肉部の大きさも特に限定されないが、例えば、円形である場合には直径20mm以上であることが好ましく、環状である場合にはその幅が20mm以上であることが好ましく、長方形である場合には縦30mm以上且つ横10mm以上であることが好ましい。

【0071】（本意材）この意材は、前記の「1」にて説明される意材が適用される。そして、この意材の研磨面側の平面形状は、通常研磨パッド17に形成される貫通孔又は凹部の形状に依存し、通常、貫通孔又は凹部の形状と同一であり、円形或多角形等とすることができる。また、その断面形状は特に限定されず、通常、少なくともその一部が貫通孔又は凹部内に嵌合・挿置される形状、又は貫通孔の底面側に接着配置される形状である。例えば、図3～図17に示すような断面形状とすることができる。この意材は、上記研磨パッド用基体に嵌合されるときに接着剤等にて接着されてもよい。この接着剤の種類は特に限定されない。例えば、貫通孔内に意材の全体が嵌合又は嵌挿されてもよい（図3～10参照）。また、縦断面が逆T字形の意材の凸部を嵌合させ、且つその平板部（底面側）を研磨パッド用基体に接着してこれが貫通孔から突出したものとすることもできる（図13参照）。また、この意材と貫通孔との間に隙間があるように挿置されていてもよい（図14参照）。更に、挿置される意材の上面が研磨パッド用基体の上面よりも低くなつており、研磨パッド用基体の表面に段差があるものでもよい（図15参照）。この場合、上記隙間があつてもなくてもよい。また、この意材は、貫通孔の底面を覆うように研磨パッド用基体に接着されているものでもよい（図12～17参照）。この場合、板状又はシート状の意材が貫通孔の下面側に接着固定されてもよい（図12参照）。この場合、研磨パッド用基体の下面側に意

50

(12)

特開2003-133270

21

材嵌挿用の切欠等をつけて、この窓材がこの切欠面に接着固定されたものでもよい。更に、縦断面が逆U字形状の窓材の凸部を、貫通孔に嵌合又は挿入させるとともに、その平板部（底面部）を研磨パッド用基体に接着したものとしてできる（図13～15参照）。この場合の接着剤の種類は問わないが、両面型接着テープを使用すると便利である。

【0072】この本窓材の数は特に限定されないが、前記に示すように、貫通孔又は凹部に嵌合・嵌挿されるものである。従って、形成されている貫通孔又は凹部に対応した数が使用される。即ち、1つであっても、2つ以上であってもよい。また、その配置も貫通孔又は凹部に対応した配置となされる。例えば、前記に示すように、例えば、図18～21図をもって説明すれば、全体形状が円盤状である場合、1個の窓材を備えるときには図18（平面矩形窓材の場合）又は図21（リング状窓材の場合）のように配置することができるし、複数の窓材を備える場合には同心円状に（図19；平面矩形窓材、図20；平面長四角形（溝状）窓材）その他に配置することができる。また、ベルト式の場合には、図23～26図をもって説明すれば、複数の窓材（図23～26参照、尚、図25は大きな間隔をもって複数の窓材を配置する図である。）を並列配置（直線状配置、尚、端部側又は中心側を問わない。）又はその他の配置（ジグザグ状、複数個をグループとしこれを並列に繰り返す配置等）をすることもできる。この並列配置は図23～26のように端部側であってもよいし、中心側であってもよい。

【0073】この場合、窓材の内厚は通常、研磨パッド用基体の厚さと同じであるが（図8等参照）、これに限らず、窓材を薄肉化させることもできる。薄肉化すると、研磨パッド用基体の最大厚さよりも窓材の厚さを薄くすること（例えば、図5、図7～9等）、及び、窓材の光が透過する一部を窓材自身において薄く成形すること（例えば、図10等）の両方を含む。窓材中に光を透過させた場合、その光の強度は透過する窓材等の厚さの2乗に比例して減衰する。従って、窓材等を薄肉化することで、飛躍的に透光性を向上させることができる。例えば、光學的に終点検出を行う研磨に用いる研磨パッドにおいて、例としてこの窓材が研磨パッドの他部と同じ厚さでは終点の検出に十分な強度の光が得られ難い場合であっても、薄肉化させることにより終点検出に十分な光の強度を確保することが可能となることもできる。但し、この薄肉化させた窓材はその厚さが0.1mm以上（より好ましくは0.3mm以上、通常3mm以下）であることが好ましい。0.1mm未満では窓材の機械的強度を十分に確保することが困難となる傾向にある。

【0074】尚、薄肉化により生じる貫通孔内の窓材等が存在しない部位である凹部14（図5参照）や、窓材等の凹部13（図10参照）は、研磨パッドの裏面どち

22

らの側に形成されてもよいが、裏面に形成されることで研磨性能に影響なく窓材等の厚さを薄くすることができる。

【0075】更に、本窓材は、少なくとも2分割された研磨パッド用基体間、例えば2分割された研磨パッド間（図27参照）に挿入されて接着固定されているものとしてできる。この窓材は、図2に示すようにベルト状のものが用いられる。この場合、図27に示すように、通常、ベルト状研磨パッドに適用される。この場合の窓材の配置位置は端部側であっても、中央側であってもよい。

【0076】また、窓材が有する透光性は、通常、窓材の厚さを2mmとした場合に、波長100～3000nmの間のいずれかの波長における透過率が0.1%以上であるか、又は波長100～3000nmの間のいずれかの波長域における積算透過率が0.1%以上であることが好ましい。この透過率又は積算透過率は1%以上であることが好ましく、2%以上であることがより好ましい。但し、この透過率又は積算透過率は必要以上に高い必要はなく、5.0%以下でもよく、更には8.0%以下であってもよく、特に2.0%以下であってもよい。また、使用する窓材において、実施例1にて用いられた測定条件における全光線透過率が、好ましくは9.2%以上、より好ましくは9.5%以上である。

【0077】更に、本窓材だけでなく、本発明の研磨パッド全体には、従来よりスラリーに含有されている砥粒、酸化剤、アルカリ金属の水酸化物及び酸、pH調整剤、界面活性剤、スクラッチ防止剤等の少なくとも1種を透光性を維持できる範囲で含有させることができる。これらの他、更に、充填剤、軟化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤等の各種の添加剤を含有させることができる。特に、充填剤としては炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、クレー等の剛性を向上させる材料、及び、シリカ、アルミナ、セリア、ジルコニア、チタニア、二酸化マンガン、三酸化二マンガ、炭酸バリウム等の研磨効果を備える材料等を用いることができる。

【0078】（2）裏面側に支持層を備える研磨複層体からなる研磨パッド

本研磨パッドとしては、研磨パッド用基体の裏面側に支持層2を備えたものが挙げられる（図16、17、22参照）。

【0079】上記「支持層」は、研磨パッドの研磨面とは反対面の裏面に積層される層である。この場合、研磨パッド用基体及び窓材を含む全体の底面を覆ってもよいし（図22参照）、窓材を除く研磨パッド用基体のみを覆ってもよい。また、例えば、窓材の透光性と同等か又はそれを上回る透光性を有する材料からなる支持体を用いる場合は、研磨複層体における透光性を確保することができる。この場合は、窓材相当部分に切欠が形成

50

(13)

特開2003-133270

23

されていてもよいが、無くては、光を透過させる一部を切り欠く等の方法により研磨複層体の透光性を確保できる。更に、研磨パッド用基体の底面側に支持層が積層される場合、窓材がシート状の場合は、例えば、この研磨パッド用基体と支持層との間に窓材を配設したものとすることができる(図16~17参照)。この場合、図17に示すように、窓材の一部(例えば両端部等)が挿入されたものとすることができる。この場合、(1)窓材が研磨パッド用基体と支持層との間に単に挟み込まれたもの(以下に示す切欠等がいずれにも形成されていない。)でもよいし、(2)窓材が嵌挿するように支持層に凹部又は切欠等を入れて、この中に配設されたものでもよいし、(3)研磨パッド用基体の下面側に同様の窓材嵌挿用の切欠等を入れて、この窓材がこの中に配設されたものでもよい。尚、図17は、便宜上、上記(1)及び(2)の態様を含む説明図としている。

【0080】支持層の形状は特に限定されず、平面形状は、例えば、方形(四角形等)や円形等とすることができる。更に、通常、薄板状とすることができる。この支持層は、通常、研磨パッドと同じ平面形状とすることができる(切り欠きにより透光性を確保する部位を有する場合はその部位を除く)。

【0081】更に、支持層を構成する材料は特に限定されず、種々の材料を用いることができるが、特に所定の形状及び性状への成形成が容易であり、適度な弾力性を付与できると等から有機材料を用いることが好ましい。この有機材料としては、前述する窓材を構成する基体部材料として適用される種々の材料を用いることができる。但し、支持層を構成する材料と、窓材の基体部材料を構成する材料とは同一であっても異なってもよい。また、この支持層の硬さも特に限定されないが、研磨パッドよりも軟質であることが好ましい。これにより、研磨複層体全体として、十分な柔軟性を有し、被研磨面の凹凸に対する適切な追随性を備えることができる。特に、ベルト状研磨パッドの場合は、柔軟性のあるものが好ましい。

【0082】また、支持層の数は限定されず、1層であっても、2層以上であってもよい。更に、2層以上の支持層を積層する場合には各層は同じものであると、異なるものであってもよい。

【0083】本発明の研磨パッド及びこれを用いる研磨複層体は窓材を備えることによる透光性を有し、光を透過させることができる。このため、本発明の研磨パッド及びこれを用いる研磨複層体を用いた研磨においては、光学的な方法を用いて被研磨面の研磨状況を観測することが可能である。即ち、例えば、光学式終点検出装置を用いたウエハの研磨に好適である。

【0084】(半導体ウエハの研磨方法) 半導体ウエハの研磨方法は、本発明の研磨パッドを用い、しかもこの

24

半導体ウエハの研磨終点の検出を光学式終点検出装置を用いて行う。上記「光学式終点検出装置」は、研磨パッドの裏面側から透明な窓材又は化学機械研磨用窓材を通して研磨面側へ光を透過させ、被研磨体表面で反射された光から被研磨面の研磨終点を検出することができる装置である。その他の測定原理については、特に限定されない。

【0085】この半導体ウエハの研磨方法によると、例えば、(1)研磨パッド又は研磨複層体が円盤状である場合に、この円盤の中心と同心円状に窓材を配置したり、又はリング状窓材を用いることにより、又は(2)ベルト状研磨パッドの場合に、窓材を並列配設させること等により、研磨終点を常時観測しながら研磨することも可能となる。従って、最適な研磨終点において確実に研磨を終えることができる。また、この半導体ウエハの研磨方法としては、例えば、図2又は図28に示すような研磨装置を用いることができる。即ち、回転可能な定盤2又はベルト状研磨パッド1と、回転及び横への移動が可能な加圧ヘッド3と、スラリーを単位時間一定量ずつ定盤上に滴下できるスラリー供給部5と、定盤2又はベルト状研磨パッド1の下方に設置された光学式終点検出部6とを備える装置である。尚、ここでいう「スラリー」とは、少なくとも砥粒を含有する水系分散体を意味するが、研磨の際に外部から供給されるはスラリーであってもよく、また、砥粒等を含有しない水系媒体のみであってもよい。水系媒体のみが供給される場合は、例えば、研磨パッド内から放出される砥粒等と水系媒体とが研磨の過程で混合されることによりスラリーが形成される。

【0086】この研磨装置では、定盤上に円盤状等の研磨パッド1を固定し(図22)、又はベルト状研磨パッドをロールで移送させ(図28)、一方、加圧ヘッドの下端面に半導体ウエハ4を固定して、この半導体ウエハを研磨パッドに所定の圧力で押圧しながら押しつけるように当接させる。そして、スラリー供給部からスラリーを所定量ずつ研磨パッド等の上に滴下しながら、定盤又はベルト状研磨パッド、並びに加圧ヘッドを回転させることにより、半導体ウエハと研磨パッドとを揺動させて研磨を行う。

【0087】また、この研磨に際しては、光学式終点検出部から所定の波長又は波長域の終点検出用光R<sub>1</sub>を、定盤(定盤は自身が透光性を有するか、又は一部が切り欠かれることで終点検出用光が透過できる。)又はベルト状研磨パッドの下から窓材11を透過させて半導体ウエハの被研磨面に向けて照射する。そして、この終点検出用光が半導体ウエハの被研磨面で反射された反射光R<sub>2</sub>を光学式終点検出部で捉え、この反射光から被研磨面の状況を観測しながら研磨を行うことができる。

【0088】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明

50

(14)

特開2003-133270

25

26

がこれらの実施例に制約されるものではない。また、以下の説明において「部」及び「%」は特にことわらない限り、それぞれ重量部及び重量%を示す。

1. 化学機械研磨用素材に用いられる防汚性樹脂層の形成及び評価

製造例1

＜特定のフッ素系重合体の製造＞内容積2.0リットルの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、溶剤の酢酸エチル500g、

(a)成分のパーフロロ(プロピルビニルエーテル) (FPVE) 53.2g、(b)成分のエチルビニルエーテル(EVE) 48.7g及びヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE) 26.4g、(d)成分のノニオン性反応性乳化剤として「アデカリアソープNE-30」(旭電工業株式会社製) 20.0g、(c)成分のアゾ基含有ポリジメチルシロキサンとして「VPS-1001」(和光純薬工業株式会社製) 3.0g及び重合開始剤の過酸化ラウロイル(LPO) 1.0gを仕込み、ドライアイスメタノール系薬剤により-50℃まで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。

【0089】次に、(a)成分のヘキサフロプロピレン(HFP) 120.0gを仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が60℃に達した時点での圧力は6.1kgf/cm<sup>2</sup>であった。その後、60℃で攪拌下に20時間反応を継続し、圧力が2.5kgf/cm<sup>2</sup>に低下した時点でオートクレーブを水冷して反応を停止させた。反応物が室温に達した後、未反応モノマーを放出してオートクレーブを開放し、ポリマー溶液を得。

※1. 得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させた後メタノールにて洗浄し、50℃にて真空乾燥を行って22.1gのフッ素系重合体A1を得た。表1に、このフッ素系重合体A1を得るための単量体の仕込み量、収量、重合収率及び固形分濃度を示す。

【0090】このフッ素系重合体A1をテトラヒドロフラン(THF)に溶解して調製した0.5%溶液を用いてグルバミエーションクロマトグラフィーによりポリスチレン換算による数平均分子量を求めたところ、55000であった。さらに示差熱分析法(DSC)によるガラス転移温度(Tg)、アリザリンコンプレクソン法によるフッ素含量、水酸基価及び600℃での炭化法による水酸基価をそれぞれ測定した。また、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMRの両NMR分析、元素分析を行い、さらにフッ素含量、水酸基価及び600℃での炭化後の残量から無機シリカ分を測定し、これらの結果からフッ素系重合体A1を構成する各単量体成分の割合を求めた。結果は表2のとおりである。

【0091】製造例2及び比較製造例

各単量体の種類及び仕込み量を表1に示したように変更したこと以外は、製造例1と同様にしてフッ素系重合体A2、比較用重合体B1を調製した。また、これらの重合体を構成する各単量体成分の割合及び物性は表2のとおりである。

【0092】

【表1】

成分	単量体 (g)	製造例		比較製造例
		1	2	1
		A1	A2	B1
(a)	HFP	120.0		
	CTFE		148.6	
	FPVE	53.2		
(b)	HBVE	26.4	34.6	213.3
	EVE	48.7		55.7
	low-EVE		19.7	
	CHVE		72.3	
(d)	NE-80	20.0		
(c)	VPS-1001	3.0	3.0	
重合開始剤	LPO	1.0	1.0	
収量 (g)		221	176	267
重合収率 (%)		81	64	97
固形分濃度 (%)		22.6	22.6	33.2

【0093】

【表2】

(15)

特開2003-133270

27

28

表2

成分	単量体成分 (mol%)	製造例		比較製造例
		1	2	
		A1	A2	B1
(a)	HFP	41.1		
	CTFE		69.1	
	FPVE	19.0		
(b)	HBVE	11.8	12.4	69.8
	EVE	33.9	8.8	30.2
	iso-BVE		26.7	
	CHVE			
	NE-30	0.8		
(c)	成分による特選単位 (mol%)	2.4	2.6	0
数平均分子量		6500	2400	2300
フッ素含有量 (%)		49.6	26.0	0

【0094】表中の略号は下記内容を示す。

(a) 成分

HFP: ヘキサフロロプロピレン

CTFE: クロロトリフロロエチレン

FPVE: パーフロロ (プロピルビニルエーテル)

(b) 成分

EVE: エチルビニルエーテル

iso-BVE: イソブチルビニルエーテル

CHVE: シクロヘキシルビニルエーテル

VAc: 酢酸ビニル

VPi: ビバリン酸ビニル

VeoValO: パーサチック酸ビニル

HBVE: ヒドロキシブチルビニルエーテル

GVE: グリジシルビニルエーテル

(c) 成分

VPS-1001: 前記一般式2で表され、 $y=120$ ~150、 $z=7\sim10$ 、数平均分子量が70000~

90000、ポリシロキサンセグメントの分子量が約5

000のアゾ基含有ポリジメチルシロキサン (和光純薬

工業社製)

(d) 成分

NE-30: 前記一般式3で表され、 $n=9$ 、 $m=1$ 、 $s=30$ であるノニオン性反応性乳化剤「NE-30」

(旭電化工業社製)

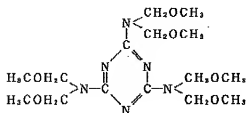
(架橋性化合物)

サイメル303: 下記式6で示される化合物が自己縮合して平均1.7量体となったもの。

【0095】

【化6】

式6



【0096】&lt;硬化性樹脂組成物溶液a1、a2、b1&gt;

の調製&gt;表3に示すように、製造例1で得られた特定の

フッ素系重合体A1の100gを、架橋性化合物のメト

キシ化メチルメラミン「サイメル303」(三井サイテ

ック株式会社製) 30gと共に溶剤のメチルイソブチル

ケトン(MIBK) 900g中に溶解し、100℃にて

5時間攪拌下で反応させた。反応後室温まで冷却して、

特定のフッ素系重合体と架橋性化合物との反応生成物で

ある重合体の溶液を得た。次いで、この溶液を大過剰の

冷メタノール中に攪拌しながら徐々に投入して重合体を

沈殿析出させた。さらに得られた重合体をMIBKに溶

解させた後、冷メタノールを用いて沈殿処理を行った。

得られた重合体を真空乾燥により乾燥させた。乾燥後の

この重合体の赤外線吸収スペクトルのチャートを図29

に示す。次いで、上記の重合体100gと、硬化触媒で

あるp-トルエンスルホン酸2gとをMIBK 900g

に添加して溶解させることにより、硬化性樹脂組成物溶

液1aを調製した。この溶液は、固形分濃度が10%、

粘度が30cP以下のものであった。更に、上記硬化

性樹脂組成物溶液1aにおける特定のフッ素系重合体及

び架橋性化合物を、表3に示すものに変えたこと以外

は、上記と同様にして重合体を製造し、得られた重合体

に表3に示す硬化触媒を添加して硬化性樹脂組成物溶液

a2、b1を製造した。なお、表3において、硬化触媒

の量は、硬化性樹脂組成物100gに対する添加量

(g)を示す。

【0097】

【表3】

40



(16)

特開 2003-133270

29

表3

30

	製造例		比較例
	1	2	
硬化性樹脂組成物溶液	a1	a2	b1
両面重合体	A1	A2	B1
架橋重合体	100	100	100
樹脂成分 (a)	30	20	20
硬化温度	2	2	2

【0098】<硬化性樹脂組成物から得られた硬化膜を傳える基材の形成と評価>上記の方法によって調製された各硬化性樹脂組成物溶液 a 1、a 2 及び b 1 を、表 4 に示す各樹脂基板フィルム（厚さ 200 μm）にディップコート法により、引き上げ速度 500 nm/分 で塗布し、次いで 120℃で1時間の加熱硬化して硬化塗膜を形成した。この硬化塗膜が形成されたポリウレタンフィルムについて、銅錯体を含む化学機械研磨用スラリーに 25℃で1時間浸漬し、フィルムへの銅錯体の付着汚染性（汚染度）を評価した。尚、比較例 2～4 は、硬化塗膜が形成されていないものである。尚、使用した化学機械研磨用スラリー、汚染評価方法は以下のとおりである。

(1) 化学機械研磨用スラリー：ヒュームドンリカ（日 20 本アロエジ株式会社、商品名「アロエジル #90 1」）を 2 wt%、キナリン酸を 1 重量%、過酸化水素

素 1 重量% をイオン交換水に分散させて調整した。

(2) 汚染評価方法：実際の化学機械研磨時に生成する銅錯体を模擬的に再現するため、上記 (1) の化学機械研磨用スラリーに 0.5 重量% の硫酸銅を水溶液として添加し、銅錯体を形成させた。これに、硬化膜が形成されたフィルムを浸漬後、フィルムを水洗し、その表面の汚染度を目視で以下の基準で判定した。これらの結果を表 4 に示した。

5：全く汚染が観察されない。

4：フィルムの一部に薄く汚染が生じた。

3：フィルムの 1/2 程度が汚染された。

2：フィルムの全面が薄く汚染された。

1：フィルムの全面が汚染され透明性がない。

【0099】

【表 4】

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
基板種	PU	PU	PMMA	PET	PU	PU	PMMA	PET
硬化性樹脂組成物形成	a1	a2	a1	a1	b1	無し	無し	無し
汚染度	5	4	5	5	2	1	1	2
耐蝕性	○	○	○	○	×	—	—	—

【0100】更に、以下の方法により、耐擦傷性テスト（実施例 1～4 及び比較例 1）を行った。即ち、上記の表 4 に示す各硬化性樹脂組成物溶液をブタノールにより希釈して固形分濃度が 4% のワニス調製し、このワニスを、厚さ 0.2 mm の透明ポリウレタンフィルムにディップコート法により引き上げ速度 500 mm/分 で塗布し、得られた塗膜を 120℃で1時間加熱して硬化膜を形成した。エリブソメーターで測定したこの硬化膜の膜厚は 114.0 オングストロームであった。この硬化膜が形成された所定の樹脂シート（これを「試料」とする。）を作成した。上記の各試料について、硬化膜の基材に対する密着性及び硬化膜の強度を評価するために耐擦傷性テストを実施した。即ち、キムワイプ（十條キンバリー社製）を用いて硬化膜の表面を質量 1 kg/cm<sup>2</sup> の条件で 25 回繰り返し擦過し、当該硬化膜の表面における傷の発生の有無を目視で確認した。そして、硬化膜の剥離や傷の発生が認められないものを「○」、硬化膜の一部に剝離が生じ、又は硬化膜の表面に筋状の傷が発生したものを「×」と評価した。これらの結果を、表 4 に併記した。

【0101】表 4 の結果から、実施例 1～4 に係る硬化

性樹脂組成物によれば、防汚性に優れることが判る。これに対し、フッ素を含有しない重合体を用いて硬化膜を形成した比較例 1、及び硬化膜を形成しない比較例 2～4 の場合には、防汚性の改良効果がほとんど認められないことが判る。また、表 4 の結果から、実施例 1～4 の場合は、比較例 1 と比べて、耐擦傷性にも優れることが判る。

【0102】2. ベルト式研磨パッドの製造及び評価

[1] 研磨パッドの作製

まず、基材部 12 a を構成することとなるポリウレタン樹脂製部材を準備する。この部材は、縦 65 mm、横 50 mm、高さ 0.3 mm のシート形状である（図 12 参照）。この部材を、前記製造例 1 で得られた硬化性樹脂組成物溶液 1 a を用いて、前記と同様のディップコート法により同様に硬化膜（防汚性樹脂層、膜厚：約 115.0 オングストローム）12 b を形成して、部材 12 を作製した（図 12 参照）。一方、ポリウレタンからなるベルト（全体長さ：約 2000 mm、幅幅：約 350 mm、厚さ：約 3 mm）を準備し、約 1000 mm 間隔に貫通孔（長径：約 3.2 mm、短径：約 2.5 mm）を 2 個設けた。そして、この貫通孔をの底面を覆うよう

(17)

特開 2003-133270

31

に、上記窓材 12 を研磨パッド用基体の底面に接着剤を用いて接着させて固定した。これにより、本試験に用いる研磨パッド 1 を作製した（図 12 及び図 28 参照）。

#### 【0103】 【2】 評価

図 28 の模式図に示すベルト式研磨装置を用いて、上記研磨パッド 1 についての研磨性能評価を行った。即ち、このベルト状研磨パッド 1 が一對のロールに懸け渡され、このロールの回転により一定方向に回転される。そして、この研磨パッド（ベルト）1 の上に、回転及び縦横への移動が可能な加圧ヘッド 3 が配設される。更に、この研磨パッド 1 上にスラリーを単位時間に一定量ずつ定壁に滴下できるスラリー供給部 6 が配設される。また、この回転するベルト状研磨パッド 1 の下方には、光学式終点検出部 6 が設置されている。そして、加圧ヘッド 3 の下端面に 8 インチ半導体ウエハ（被研磨材として銅膜が形成されている。）4 を固定するとともに、ベルト状研磨パッド 1 を回転させる。そして、スラリー供給部から研磨用スラリー（前記に示す「アエロジル #90」）を所定量ずつ（例えば毎分 100 cc）定盤等の下に滴下しながら、加圧ヘッドを回転させ（回転数：約 60 ~ 70 rpm）、しかもこの半導体ウエハを研磨パッド 1 に所定の圧力で押圧しながら半導体ウエハ 4 と研磨パッド 1 とを接触させて研磨を行った。そして、この研磨によって、光学式で反射率の変化した点を終点としてウエハを交換し、この交換枚数と窓材の光学式終点検出の可否との関係を評価した。

【0104】 本実施例では、ウエハを 60 枚連続して研磨したが、窓材の透過率はほとんど変わらなかった。一方、硬化膜がないこと以外は本実施例と同じようにした比較例においては、同様にして評価した所、20 枚目で、表面が緑色がり、終点検出が困難となった。従って、本ベルト状研磨パッドの窓材は、化学機械研磨条件下において耐久性に優れるので、光による終点検出を安定的に行うことができる。更に、窓材及び研磨パッド基体のいずれもがポリウレタンで構成されているので、この研磨パッドは柔軟性に優れている。従って、この窓材及びこの窓材を用いた研磨パッドは、ベルト式研磨方法に好適であることが判る。特に、この窓材は透明であるし、且つ研磨により着色することもないので、この窓材を用いた研磨パッドは、窓材を透過した終点検出用光が半導体ウエハの被研磨面を反射された反射光 R2 が再度この窓材を透過し、この透過光を光学式終点検出部で検出する終点検出方法にとって、極めて有用であることが判る。

#### 【0105】

【発明の効果】 本発明の化学機械研磨用窓材は、防汚性に優れしかも透明であり、更には耐腐蝕性にも優れている。従って、本発明の化学機械研磨用窓材は、防汚性に優れ、そのため光による終点検出を安定的に行うことができる研磨パッドを提供することができる。本発明の研

32

磨パッドを用いれば、化学機械研磨スラリーの使用において窓材表面が汚れることがない又は少ないので、光による終点検出を安定的に行うことができる。更に、本研磨パッドは耐腐蝕性にも優れるので、繰り返し使用によっても、この終点検出を更に一層安定的に行うことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 化学機械研磨用窓材の縦断面図である。

【図 2】 他の態様であるベルト状化学機械研磨用窓材の一部斜視図である。

【図 3】 窓材が研磨パッド用基体に嵌挿された研磨パッドの一部縦断面図である。

【図 4】 窓材が研磨パッド用基体に嵌挿された他態様の研磨パッドの一部縦断面図である。

【図 5】 窓材が研磨パッド用基体に嵌挿された他態様の研磨パッドの一部縦断面図である。

【図 6】 窓材が研磨パッド用基体に嵌挿された他態様の研磨パッドの一部縦断面図である。

【図 7】 窓材が研磨パッド用基体に嵌挿された他態様の研磨パッドの一部縦断面図である。

【図 8】 窓材が研磨パッド用基体に嵌挿された他態様の研磨パッドの一部縦断面図である。

【図 9】 窓材が研磨パッド用基体に嵌挿された他態様の研磨パッドの一部縦断面図である。

【図 10】 窓材が研磨パッド用基体に嵌挿された他態様の研磨パッドの一部縦断面図である。

【図 11】 窓材が研磨パッド用基体の凹部に嵌挿された研磨パッドの一部縦断面図である。

【図 12】 窓材が貫通孔の底面を覆うように研磨パッド用基体に接着されている研磨パッドの一部縦断面図である。

【図 13】 窓材が貫通孔に嵌挿されるとともに、その底面を覆うように研磨パッド用基体に接着されている研磨パッドの一部縦断面図である。

【図 14】 窓材が貫通孔に隙間があるように挿入されている研磨パッドの一部縦断面図である。

【図 15】 挿入される窓材の上面が研磨パッド用基体の上面よりも低くなっている研磨パッドの一部縦断面図である。

【図 16】 シート状（又は板状）の窓材が貫通孔の底面を覆うように研磨パッド用基体に接着され、且つ裏面に支持層が積層されている研磨パッドの一部縦断面図である。

【図 17】 シート状（又は板状）の窓材が貫通孔の底面を覆うように研磨パッド用基体に接着されるとともに、研磨パッド用基体とこの裏面に積層される支持層の間に該窓材の両端部が配設されている研磨パッドの一部縦断面図である。

【図 18】 円盤状研磨パッドの一例の平面図である。

【図 19】 円盤状研磨パッドの他例の平面図である。

33

- 【図20】円盤状研磨パッドの他例の平面図である。  
 【図21】円盤状研磨パッドの他例の平面図である。  
 【図22】研磨パッドを用いる研磨装置を説明する模式図である。  
 【図23】円状窓材を備えるベルト状研磨パッドの一部平面図である。  
 【図24】四角状窓材を備えるベルト状研磨パッドの他例の一部平面図である。  
 【図25】指状窓材を備えるベルト状研磨パッドの他例の一部平面図である。  
 【図26】長四角状窓材を備えるベルト状研磨パッドの他例の一部平面図である。  
 【図27】ベルト状研磨パッドの他例の一部平面図であ

(18)

特開2003-133270

34

- る。  
 【図28】ベルト状研磨パッドを用いる研磨装置を説明する模式図である。  
 【図29】実施例における一酸化炭素の赤外線吸収スペクトルを示すチャートである。  
 【符号の説明】  
 1；研磨パッド、11；研磨パッド用基体、11a；薄肉部、12；化学機械研磨用窓材、12a；基体部、12b；防汚性樹脂層、13、14；凹部、15；接着層、2；支持層、3；加圧ヘッド、4；半導体ウエハ、5；スラリー供給部、6；光学式終点検出部、R<sub>1</sub>；終点検出用光、R<sub>2</sub>；反射光。

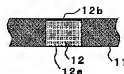
【図1】



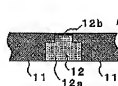
【図2】



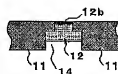
【図3】



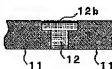
【図4】



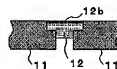
【図5】



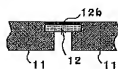
【図6】



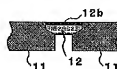
【図7】



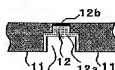
【図8】



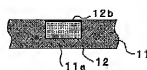
【図9】



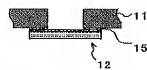
【図10】



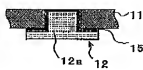
【図11】



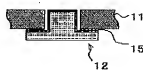
【図12】



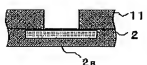
【図13】



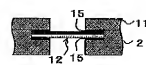
【図14】



【図16】



【図17】



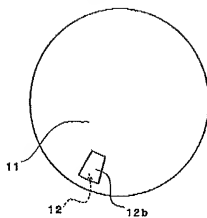
(19)

特開2003-133270

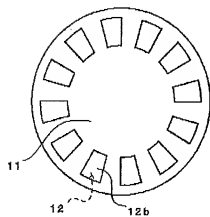
【図15】



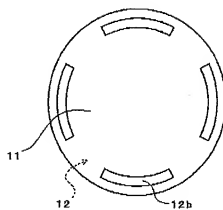
【図18】



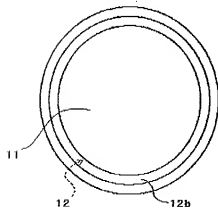
【図19】



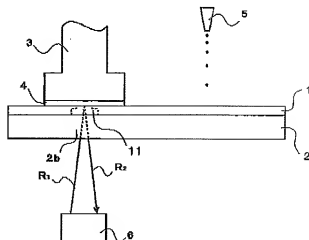
【図20】



【図21】



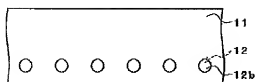
【図22】



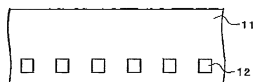
(20)

特開2003-133270

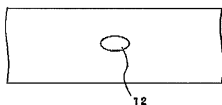
【図23】



【図24】



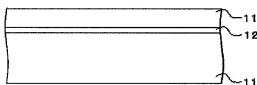
【図25】



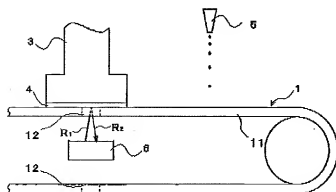
【図26】



【図27】



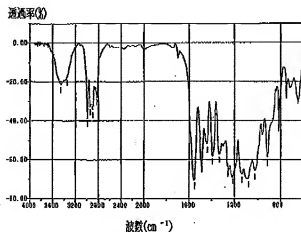
【図28】



(21)

特開2003-133270

【図29】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>1</sup>

識別記号

F I

サーチワード(参考)

// C 0 8 L 75:04

C 0 8 L 75:04

(72)発明者 服部 雅幸

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72)発明者 長谷川 亨

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72)発明者 川橋 信夫

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

Fターム(参考) 3C05B AA07 AA09 AC01 CB01 CB03  
DA17

4F071 AA53 DA19

4F100 AH05B AJ06A AK01B AK02A

AK03A AK03B AK03K AK12A

AK12J AK17B AK25A AK25J

AK41A AK45A AK51A AK52B

AK55A AL01A AL05B AL06B

AR00A BA02 GB51 JR12B

JK09 JK12 JL06 JN01A